

钡铁氧体磁粉在液相中的分散性能

李雪莹, 张 蓉, 蔡 伟, 赵爱华, 许广宁

(西北工业大学 理学院, 陕西 西安 710072)

摘要:为了提高分散作用效果, 选用聚乙二醇-20000(PEG-20000)、十二烷基硫酸钠(SDS)及二者组成的复配分散剂, 利用机械球磨与添加分散剂相结合的分散方法制备了钡铁氧体浆料, 通过考察分散剂的用量、浆料的 pH 值、zeta 电位对分散性的影响, 根据红外光谱分析, 研究了分散剂的分散效果及作用机理, 并测定了分散前后磁场成型各向异性钡铁氧体材料的磁性能。结果表明: 加入分散剂可以改善钡铁氧体的分散效果, 且 SDS 和 PEG-20000 的用量为钡铁氧体质量的 1% 和 2% 时, 分散效果最好。SDS 和 PEG-20000 均为静电和空间位阻稳定作用。分散后磁场成型各向异性钡铁氧体材料的磁性能得到提高。

关键词: 钡铁氧体; 分散; 分散机理

中图分类号: TM277; TB383 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2009)04-0019-05

Dispersion of Barium Ferrite Magnetic Powder in Liquid Phase

Li Xueying, Zhang Rong, Cai Wei,
Zhao Aihua, Xu Guangning

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an
710072, China)

Abstract: In order to improve effect of the disperse, polyethene glycol-20000 (PEG-20000), sodium dodecyl sulfate (SDS) and their compound were chosen as the dispersants, the dispersion of barium ferrite suspension prepared by ball milling with the dispersants were studied. The influences of different dispersants, dispersant content, the pH value on particle size and stability of barium ferrite suspension were investigated. In addition, zeta potential and FTIR were measured to study the mechanism of the dispersants. The magnetism of the anisotropic barium ferrite material before and after disperse was also be measured. The results showed that the dispersants improved the dispersion of barium ferrite suspension effectively. The best dispersion effect obtained with the dosage of the SDS and PEG-20000 was 1% and 2% relative to the mass of the barium ferrite respectively. The dispersion mechanism of the PEG-20000 and SDS compound dispersant was electrostatic and steric hindrance. The magnetism of the dispersed anisotropic barium ferrite material was improved.

Key words: barium ferrite; dispersion; dispersion mechanism

收稿日期: 2008-12-10, 修回日期: 2009-03-04。

第一作者简介: 李雪莹(1980-), 女, 山东临沂人, 硕士研究生, 从事磁性材料的分散性能研究。E-mail: lixy1982@163.com。

超微颗粒与较大尺寸的固体颗粒相比, 在光学、热学、电学、磁学、力学等方面表现出优异的性能^[1-3]。然而, 超微颗粒由于具有很高的表面活性、大的比表面积, 使颗粒间极易发生团聚, 导致其优异特性不能得到充分发挥, 严重影响了在实际中的应用^[4-5]。因此, 超微颗粒的分散已成为当前粉体技术中一个重要且十分关键的研究领域。

对于磁性超微粉体而言, 其颗粒间不仅存在引起常规超微粉体材料团聚的作用力如范德华力、液桥力等, 还存在极强的磁吸引力, 这就使得磁性粉体的团聚更加严重、分散更加困难, 实际使用效果不佳^[6-7]。因此针对磁性粉体开展抗团聚分散研究, 对于提高磁性材料及器件的性能有重要的意义。

本文中以钡铁氧体磁性粉体为例, 研究了分散剂的用量以及体系的 pH 值等因素对其分散效果的影响。通过粒度分析、zeta 电位测定等方法对分散效果进行了表征, 同时对所选分散剂的分散机理进行了探讨, 并考察了分散性对磁场成型各向异性钡铁氧体材料磁性能的影响。

1 实验部分

实验用钡铁氧体粉体由西北工业大学思强科技有限公司提供, 平均粒径为 12.90 μm 。实验采用机械球磨与添加分散剂相结合的分散方法, 其中分散介质选用与钡铁氧体有良好润湿性的无水乙醇^[8]。分散剂经过多种探索实验, 选取其中效果较好的阴离子型分散剂十二烷基硫酸钠(SDS)和非离子型分散剂聚乙二醇-20000(PEG-20000)。此外, 还将这两种不同性质的分散剂进行了组合构成复配分散剂, 探讨了分散效果及其分散机理。

实验过程如图 1 所示, 按 $m(\text{钡铁氧体}):m(\text{无水乙醇}):m(\text{玛瑙球})=2:3:4$ 的比例放入 QM-ISP2 型行星式球磨机中进行球磨, 球磨前分别加入不同的分散剂, 并调节 pH 值, 转速控制为 500 r/min, 球磨时间为 16 h。

将球磨分散制备的浆料采用 Rise-2006 激光粒度分析仪进行粒度分析; 采用 ZETA 电位仪对浆料的

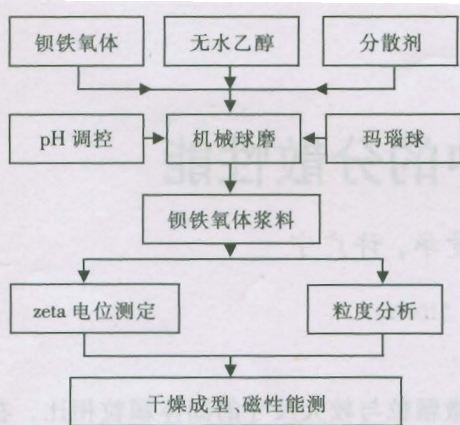


图1 实验流程图

Fig.1 Flow chart of experiment

zeta 电位进行测量;WQF-310 型傅立叶红外变换光谱仪对分散剂以及改性前后的钡铁氧体进行红外光谱分析;Lake Shore 7307VSM 型振动样品磁强计测量分散后样品的磁化曲线。

2 结果与讨论

2.1 分散剂的用量对钡铁氧体浆料粒度的影响

研究表明^[9-10],分散剂用量过低时,不足以完全包覆整个颗粒的表面或者吸附层厚度太薄,使得吸附于某一颗粒表面的分散剂链同时黏附于另一个相邻颗粒未被包覆的表面,通过桥联的方式将几个颗粒连接在一起,引起微粒的团聚。当分散剂用量过高时,会在颗粒的表面形成过饱和和吸附,容易发生挤压靠拢,造成固体颗粒表面的亲水性下降。此外,液体中多余的高分子长链还可能会相互交连而导致絮凝,使超微粉体的分散性变差。只有当分散剂的加入量使其恰好将颗粒表面包裹时,分散剂就能最大限度地发挥其分散作用。

图2所示为经16h球磨后测得的钡铁氧体浆料的粒径随分散剂加入量的变化。可以看出,每种分散剂的加入量均存在一最佳值,当SDS和PEG-20000的加入量相对于钡铁氧体质量分别为1%和2%时,

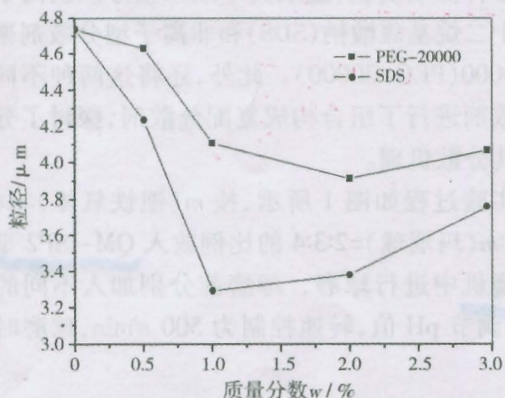


图2 钡铁氧体的平均粒径与分散剂加入量的关系

Fig.2 Relationship of barium ferrite with content of dispersants

颗粒的粒径最小,分散效果最好,且离子型分散剂SDS的加入量对粒径的影响更明显。

2.2 浆料的 zeta 电位及 pH 值对分散性的影响

zeta 电位^[11]是指颗粒沿滑移面作相对运动时,颗粒与溶液之间的电位差,即颗粒周围双电层的电位差。颗粒在液相中的分散性与其表面的 zeta 电位密切相关^[11],而影响 zeta 电位最重要的因素是 pH 值^[12]。表1为在分散介质无水乙醇中加入分散剂和钡铁氧体时浆料的 pH 值。由表可知,无水乙醇为中性溶剂。钡铁氧体粉加入后,pH 值略有升高,说明钡铁氧体粉末呈弱碱性。而分散剂按照最佳用量加入到无水乙醇溶剂中后,pH 值均有所升高,但变化幅度不同。加入复配分散剂时变化量最大,这说明复配分散剂溶于无水乙醇中,电离出 OH⁻使得溶液的 pH 值升高。

表1 球磨法制备钡铁氧体中浆料的 pH 值

Tab.1 pH value of barium ferrite slurry by ball milling dispersion

分散剂	pH 值			
	无水乙醇	钡铁氧体与无水乙醇	分散剂与无水乙醇	钡铁氧体、分散剂与无水乙醇
SDS(1%)	7.04	7.11	7.48	7.51
PEG-20000(2%)	7.04	7.11	7.16	7.22
SDS(1%)+PEG-20000(2%)	7.04	7.11	7.57	7.60

pH 值决定液相中 H⁺、OH⁻浓度,从而影响颗粒表面的电荷分布。图3所示为未加入分散剂、加入 SDS 和加入复配分散剂经 16 h 球磨后浆料中颗粒表面的 zeta 电位随 pH 值的变化。可以看出,随着 pH 值的增大,颗粒表面的 zeta 电位绝对值的变化趋势基本相同,都是随 pH 值的增大而升高,当 pH=10 时达到峰值,pH 值进一步增大时,zeta 电位绝对值反而减小。这说明通过调节体系的 pH 值可以改变颗粒表面的电荷数,当颗粒表面电荷数最多时,zeta 电位绝对值最大,双电层表现为最大斥力,颗粒的分散性能最好。在 pH 值大于 10 后,高的离子强度使双电层的厚度减小,zeta 电位降低。

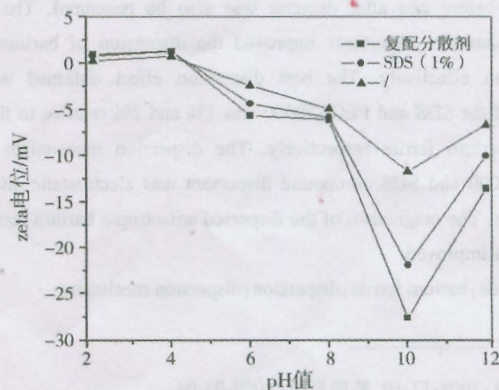


图3 钡铁氧体的 zeta 电位随 pH 值的变化

Fig.3 Variation of zeta potential with pH value

图4为浆料的pH值与球磨后颗粒的平均粒径之间的关系。可以看出,通过调节体系的pH值,可以改善球磨作用效果。且在pH值相同的情况下,加入分散剂后,颗粒的平均粒径减小,在加入复配分散剂时的变化效果最明显。对同一浆料平均粒径随pH值的改变与zeta电位随pH值的变化情况相同。无分散剂和加入分散剂PEG-20000时,pH值的改变对浆料粒度的影响较小,变化趋势平稳,而加入分散剂SDS和复配分散剂球磨后浆料的平均粒径随pH值的增大而减小,当pH值为10时达到极小值。pH值继续增大时,颗粒的粒径又呈增大趋势。

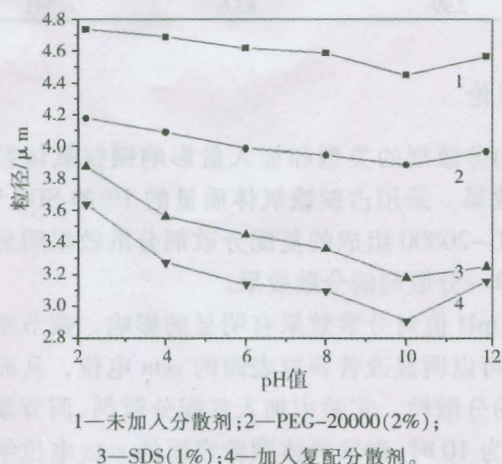
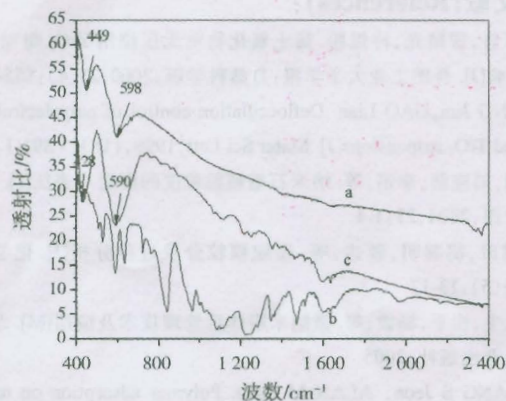


图4 加入分散剂前后粒径随pH值的变化

Fig.4 Variation of particle size with pH value

2.3 分散剂与粉体的相互作用

图5为复配分散剂及加入分散剂球磨前后钡铁氧体的红外光谱图。图5(a)为钡铁氧体原始粉末的红外光谱。可以看到,钡铁氧体在449、558 cm⁻¹处出现强烈的吸收峰;图5(b)为复配分散剂的红外光谱,中可以看出,分散剂在1342、1110 cm⁻¹左右处存在C—H键以及PEG-20000中的C—O键的特征吸收峰;在1200、1400 cm⁻¹附近为SO₄²⁻的特征吸收峰。图5(c)为



a—球磨前的BaFe₁₂O₁₉;b—复配分散剂;c—球磨后的BaFe₁₂O₁₉。

图5 复配分散剂及球磨前后BaFe₁₂O₁₉的红外光谱图

Fig.5 IR spectra of compound dispersant and barium ferrite before and after ball milling

加入复配分散剂球磨后钡铁氧体的红外光谱。可以看到,上述几处同样存在特征峰吸收峰,说明改性后SDS的烷基短链部分吸附在颗粒表面,而PEG-20000在钡铁氧体颗粒表面形成了氢键,发生了化学吸附。对比图5(a)、(c)图,可以看出,钡铁氧体的特征吸收峰由598、449 cm⁻¹变为590、428 cm⁻¹,发生了红移,这是由于经过分散剂改性后,钡铁氧体粒子的表面活性降低,特征吸收向低波数移动。

2.4 分散剂的分散机理探讨

通过对球磨浆料的颗粒粒度、zeta电位及红外光谱分析表明,分散剂的加入可以明显提高颗粒的分散性能。阴离子型分散剂SDS溶于无水乙醇后,溶液的pH值升高,这说明分散剂SDS电离出带负电荷的基团,使得浆料中的负电荷数目增多,颗粒表面的负电荷浓度增加,双电层厚度随之变大,静电排斥作用增强;留下的烷基链将粒子表面包围,产生空间位阻排斥作用,但由于SDS烷基链较短,空间位阻效应较小,静电效应对阻碍粒子的碰撞团聚起主导作用。

非离子型分散剂PEG-20000溶于无水乙醇后,其分子上的C—H、C—O键一方面直接吸附在钡铁氧体的表面,使浆料中粒子表面的双电层变厚,引起库仑双电层交叠距离的增加^[13],加大了颗粒间的静电排斥力;另一方面,C—H、C—O键在钡铁氧体粉体表面形成氢键,使亲液极性基团朝向介质中,所带的分子长链在介质中充分伸展并将粒子表面包围,形成一层较强的大分子亲水膜,产生并强化空间位阻效应,使粒子间碰撞的机会大大减少,从而阻碍颗粒因碰撞而发生团聚。

将SDS和PEG-20000进行复配后,两种不同分散机理共同起作用。其作用机理如图6所示。与加入单一分散剂相比,加入复配分散剂后浆料中颗粒表面的负电荷浓度更高,形成的双电层厚度更大,PEG-20000的分子长链将颗粒包围,颗粒表面的静电排斥

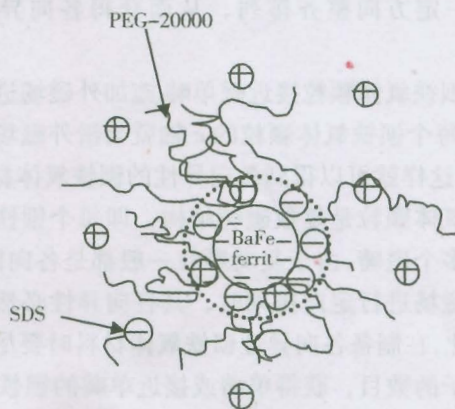


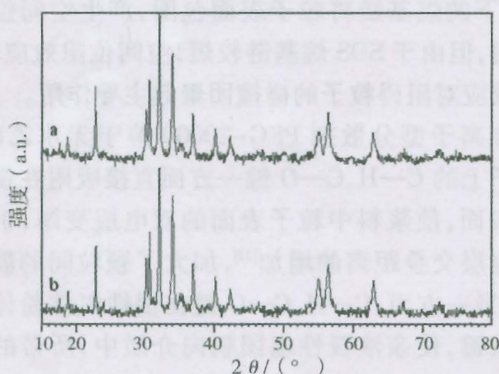
图6 复配分散剂在钡铁氧体表面的吸附及双电层示意图

Fig.6 Adsorption form of compound dispersant in surface of barium ferrite and double layer schematic diagram

作用和空间位阻排斥作用最强,由于碰撞引起颗粒团聚的几率大大减少。因此,复配分散剂的作用效果明显优于单一分散剂。

2.5 X射线衍射分析

在球磨时加入适当的分散剂可以有效地改善钡铁氧体浆料的分散性,但是分散剂的加入可能会改变钡铁氧体的相组成,从而影响其磁学性能。因此,对加入 PEG-20000 及 SDS 组成的复配分散剂球磨后的产物和原始钡铁氧体颗粒进行了 X 射线衍射分析,结果如图 7 所示。可以看出,与原始钡铁氧体粒子的 X 射线衍射峰相比,加入复配分散剂球磨后的产物并没有出现新的衍射峰。说明复配分散剂没有改变钡铁氧体的相组成。因此,在本实验中,采用机械球磨与添加分散剂相结合的分散方法改善钡铁氧体分散性的方法是可行的。



a—钡铁氧体原始粉末;b—pH=10,加入复配分散剂。

图7 钡铁氧体及其球磨后的 X 射线衍射图谱

Fig.7 XRD patterns of barium ferrite and after ball milling with compound dispersant

2.6 浆料的分散性对磁场成型钡铁氧体材料磁性能的影响

钡铁氧体属于六角晶系, c 轴是易磁化方向。如果能够使每个晶粒取向一致整齐排列起来就会得到各向异性钡铁氧体材料。磁场成型就是使每个晶粒 c 轴沿一定方向整齐排列,从而获得各向异性钡铁氧体。

当钡铁氧体颗粒接近磁畴,施加外磁场进行定向排列时,每个钡铁氧体颗粒的 c 轴就会沿外磁场方向进行旋转,这样就可以得到各向异性的钡铁氧体材料。如果钡铁氧体颗粒是复数磁畴结构,即每个钡铁氧体颗粒含有多个磁畴,由于复畴颗粒一般都是各向同性的,施加外磁场进行定向排列时,其各向异性必然受到影响。因此,在制备各向异性钡铁氧体材料时要尽量减少复畴粒子的数目,获得单畴或接近单畴的钡铁氧体颗粒,可以获得高性能的各向异性钡铁氧体。

表 2 所示为磁场成型后平均粒径对钡铁氧体磁性能的影响。可以看出,随着平均粒径的减小,各向异

性钡铁氧体的 $\frac{Br_{平行}}{M_s}$ 以及矫顽力 H_c 均有很大的提高,分别由 69.8% 上升到 83.6% 和 3 760 Gs 提高到 6 341 Gs。由此可见,浆料的分散行为对各向异性钡铁氧体的磁性能有较大的影响。

表 2 平均粒径对各向异性钡铁氧体磁性能的影响

Tab.2 Effect of average diameter on magnetism of anisotropy barium ferrite

平均粒径/ μm	$\frac{Br_{平行}}{M_s}/\%$	H_c/Gs
4.72	69.8	3 760
3.13	77.4	4 343
2.99	83.6	6 341

3 结论

1)分散剂的类型和加入量影响钡铁氧体颗粒的分散效果。采用占钡铁氧体质量的 1% 的 SDS 和 2% 的 PEG-20000 组成的复配分散剂分散效果明显优于加入单一分散剂的分散效果。

2)pH 值对分散效果有明显的影响,调节浆料的 pH 值可以明显改善颗粒表面的 zeta 电位,从而改善颗粒的分散性。实验中加入复配分散剂、调节浆料的 pH 值为 10 时,钡铁氧体颗粒表面的 zeta 电位绝对值最大,分散效果最好。

3)SDS 和 PEG-20000 均为静电和空间位阻稳定机制,SDS 静电位阻效应起主导作用,而 PEG-20000 空间位阻作用起主要作用,复配分散剂通过静电和空间位阻双重作用对颗粒达到良好的分散。

4)XRD 实验证明,选用的分散方法不会造成钡铁氧体相结构的改变。

5)分散后磁场成型各向异性钡铁氧体的磁性能得到提高。

参考文献 (References):

- [1] 万军喜,曾晴光,许煜粉. 稀土氧化物对无压烧结 ZrO_2 陶瓷致密度的影响[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版,2000,23(4):555-557
- [2] WANG Jun,GAO Lian. Deflocculation control of polyelectrolyte-adsorbed TiO_2 suspensions[J]. Mater Sci Lett,1999,(18):1 891-1 893
- [3] 文潮,刘晓新,李迅,等. 纳米石墨颗粒粒度的测量与表征[J]. 分析测试学报,2004,23:1-4
- [4] 王相田,胡黎明,顾达,等. 超细颗粒分散过程分析[J]. 化学通报,1995(5):13-17
- [5] 李凤生,崔平,杨毅,等. 微纳米粉体后处理技术及应用[M]. 北京:国防工业出版社,2005
- [6] KWANG S Jeon, ALAN M Lane. Polymer adsorption on magnetic particles[J]. J Magn Magn Mater,1999,193(1-3):300-302
- [7] McCANN S M,SOLLIS P M,BISSELL P R,et al. Noise characterization of barium ferrite dispersion[J]. J Magn Magn Mater,1999,193(1-3):366-369